Bestimmung

der

Löslichkeit von Jod

in einigen organischen Flüssigkeiten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen

öffentlich zu verteidigen

am 30. Januar 1895

von

Benno Jaroslaw

aus Breslau.

Opponenten:

Herr caud. phil. Georg Giebe.
» » » Max Samter.
» » » Arthur Westphal.

Berlin 1895.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstr. 45/46.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0222

Meinen lieben Eltern!

Die Frage, nach welchem Verhältnisse sich mit der Steigerung der Temperatur die Löslichkeit fester Körper in Flüssigkeiten ändere, hat bis heute eine allgemeingültige Beantwortung nicht erfahren.

Wie Gay Lussac, welchem wir die ersten zahlenmässigen Feststellungen auf diesem Gebiete verdanken, begnügen sich auch heute noch die Beobachter damit, die gewonnenen Resultate durch eine Interpolationsformel auszudrücken, die gewöhnlich die Form hat:

$$S = a \pm bt \pm ct^2 \pm dt^3 \ldots$$

wobei S die Gewichtsmenge des festen Körpers in 100 Teilen Lösungsmittel und t die Temperatur bezeichnet.

Eine solche Gleichung gestattet zwar, wenn die Löslichkeitskurve keine Richtungsänderung erfährt, die Funktion also eine stetige ist, durch Vermehrung der Konstanten b, c, d, . . eine beliebige Annäherung der berechneten an die gefundenen Werte innerhalb der Grenzen der Beobachtung zu erreichen, kann aber begreiflicherweise den Namen eines Gesetzes nicht beanspruchen.

Einen andern Weg beschritt Étard[1]), indem er als Löslichkeit nicht die in 100 Teilen Lösungsmittel, sondern die in 100 Teilen Lösung enthaltene Menge des festen Körpers bezeichnete; er fand die so definierte

---

[1]) Comptes rendus 98, 993; 1276; 1432.

Löslichkeit für eine Reihe von Salzlösungen direkt proportional der Temperatur. Da er aber als Ausdruck der Funktion keine stetig verlaufende, sondern häufig eine mehrmals geknickte Gerade erhielt, waren mindestens drei Gleichungen von der Form

$$S = a \pm bt$$

für die verschiedenen Temperaturintervalle nötig, und zur erschöpfenden Darstellung der Löslichkeit mussten nicht nur die sechs Konstanten dieser Gleichungen, sondern auch die Temperaturgrade angegeben werden, bei welchen eine Richtungsänderung eintrat. Daher hat sich diese Étard'sche Formulierung nicht allgemein Eingang zu verschaffen vermocht.

Die wichtigen Untersuchungen von Raoult, Van't Hoff, Arrhenius und Ostwald, welche den Nachweis der Gültigkeit der Gasgesetze, speziell des Boyle-, Gay Lussac- und Avogadro'schen Gesetzes, für Lösungen erbrachten, blieben nicht ohne fruchtbare Anregung für das Verständnis der Löslichkeitskurve.

Zwar gilt jene Analogie mit den Gasen nur für verdünnte Lösungen. Zur Erklärung der Abweichungen bei stärkerer Konzentration ist man, wie bei den der Verflüssigung nahen Dämpfen zur Annahme des Vorhandenseins grösserer Molekülkomplexe genötigt. Für schwerlösliche Substanzen jedoch, die trotz der Sättigung im »idealen Gaszustande« anzunehmen sind, erscheint die Uebertragung jener Gesetze statthaft.

Von dieser Voraussetzung ausgehend, haben Le Chatelier[1]) und gleichzeitig Van't Hoff[2]) die Anwendbarkeit der Dampfdruckformel

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\varrho}{Tv}$$

auf Lösungen — zunächst qualitativ — geprüft.

---

[1]) Comptes rendus 100, 441.
[2]) Arch. Néerl. 20, 53.

In obiger Formel würde dann bezeichnen:

p = den osmotischen Druck, welcher proportional der Konzentration angenommen wurde,
T = die absolute Temperatur,
ϱ = die Lösungswärme,
v = das Volum der Lösung.

Da das Produkt Tv stets positiv ist, so müssen ϱ und $\frac{dp}{dT}$ gleiche Vorzeichen haben, d. h. wenn bei dem Lösungsvorgange Wärme latent wird, so steigt bei wachsender Temperatur die Löslichkeit und umgekehrt.

Diese Folgerung wird durch die Beobachtung ausnahmslos bestätigt.

Indem Van 't Hoff in obige Formel das Gasgesetz

$$p \cdot v = R \cdot T$$

einführte, gelangte er zu der Gleichung:

$$\frac{dlp}{dT} = \frac{\varrho}{RT^2}\ ^{1}).$$

Wenn man hier setzt:

dlp = Differenz der natürlichen Logarithmen der Löslichkeiten bei zwei Temperaturen,
dT = Differenz dieser Temperaturen,
ϱ = Lösungswärme,
R = zwei Kalorien,
T = mittlere Versuchstemperatur,

so kann man aus zwei Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen die Lösungswärme berechnen.

Für eine Reihe von Lösungen konnte Van 't Hoff eine gute Uebereinstimmung der so berechneten Lösungswärmen mit den direkt beobachteten nachweisen. — Van 't Deventer und Van de Stadt[2]) wiesen jedoch

[1]) Vergl. l. c. und Ostwald, Lehrbuch der theoret. Chemie, Teil I.

[2]) Zeitschrift für phys. Chem. IX, 13.

theoretisch nach und viele Beobachtungen bestätigen es, dass eine Verallgemeinerung jenes Gesetzes besonders für leichtlösliche Stoffe nicht angängig ist. Und da ferner die in Beziehung zur Löslichkeit gebrachte Lösungswärme selbst eine bis jetzt nicht bekannte Funktion der Temperatur ist, so giebt auch diese Gesetzmässigkeit keinen Aufschluss über den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Temperatur.

Der einzige Versuch, dieser Frage theoretisch näher zu kommen, rührt von Nordenskjöld[1]) her.

Da die Löslichkeit bei zunehmender Temperatur meist schneller wächst als diese, so nimmt er an, dass die Zunahme proportional sei der bereits gelösten Salzmenge S, d. h.:

$$dS = S \cdot b \cdot dt \quad . \quad . \quad . \quad I)$$

wo t die Temperatur und b eine Konstante ist, und durch Integration erhält man:

$$\log S = a + bt \quad . \quad . \quad . \quad II)$$

Leider ist es Nordenskjöld nicht gelungen, diese Formel, nach welcher also die Logarithmen der Löslichkeiten eine gerade Linie bilden würden, mit den Beobachtungen in völligen Einklang zu bringen, und er setzte deshalb der Gleichung II) einen dritten Faktor ct^3 hinzu, wodurch die Uebereinstimmung zwar hergestellt war, die Gleichung aber den Charakter einer theoretisch erschlossenen nicht mehr behielt und sich von der anfangs erwähnten Interpolationsformel wenig unterschied, sodass auch sie seitdem kaum mehr als Ausdruck von Löslichkeitsbestimmungen angewandt worden ist.

Da aber die Voraussetzung, von welcher Nordenskjöld ausging, durchaus plausibel erscheint, so lag die Vermutung nahe, dass die Abweichungen von Gleichung II), welche er bei wässrigen Salzlösungen konstatierte,

[1]) Pogg. Ann. 136, 309. — 1869.

auf teilweise elektrolytische Dissoziation der Salzmoleküle zurückzuführen sei. Die dissoziierten Moleküle besässen dann vielleicht einen anderen Löslichkeitskoëffizienten als die nicht dissoziierten, sodass gewissermassen eine gemischte Lösung entstände, die begreiflicherweise die Verhältnisse sehr komplizierte.

War diese Erklärung richtig, so musste sich das Nordenskjöld'sche Gesetz bei solchen Lösungen bestätigt finden, für welche man aus anderen Gründen, hauptsächlich der elektrolytischen Leitfähigkeit wegen, nicht genötigt ist, eine derartige Dissoziation anzunehmen.

In der That fand Herr Geh.-Rat Prof. Dr. Landolt bei einer Reihe von noch unveröffentlichten Versuchen[1]) über die Löslichkeit von Jod in Essigsäure das Gesetz vortrefflich bestätigt.

Diese Uebereinstimmung konnte eine rein zufällige sein — etwa wie die vereinzelte Thatsache, dass die Löslichkeit weniger Salze, z. B. NaCl, im Wasser konstant proportional der Temperatur wächst — sie musste jedoch zu einer wertvollen Stütze der Nordenskjöld'schen Formel werden, wenn es gelang, auch für andere Lösungen, möglichst einfach konstituierter Körper die Gültigkeit derselben nachzuweisen.

Der Gegenstand gestattete nur eine beschränkte Auswahl; denn nach obigem mussten von vornherein sowohl die in Lösung zum Teil dissoziierten Stoffe als auch diejenigen ausgeschieden werden, bei denen man eine molekulare Verbindung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel (z. B. Bromhydrat) in festem Zustande isoliert hat oder nach andern physikalischen Eigenschaften der Lösung zu vermuten berechtigt ist. Von den chemischen Elementen, die als die einfachsten Körper zuerst in Betracht gezogen werden müssen, sind

[1]) Siehe S. 26.

es nur wenige, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest sind und mit Flüssigkeiten indifferente Lösungen bilden, nämlich Jod, Phosphor, Schwefel und Selen. Da aber letztere drei Stoffe ausserdem in unlöslichen Modifikationen vorkommen, welche sich, weil stabiler, aus den löslichen leicht bilden, so war zu fürchten, dass hier der reine Lösungsvorgang durch sekundäre Prozesse verwischt werden könnte.

Auf Anregung des Geh.-Rates Prof. Dr. Landolt unternahm ich es daher, die Beobachtungen desselben über die Löslichkeit von Jod auf eine grössere Reihe organischer Flüssigkeiten auszudehnen und auf die Gültigkeit der Nordenskjöld'schen Formel hin zu prüfen.

Ein Bedenken blieb auch bei der Wahl dieses Elements bestehen. Dasselbe löst sich bekanntlich in einigen Flüssigkeiten mit brauner, in andern mit violetter Farbe. Da man nun diese Erscheinung einer verschiedenen Grösse des Jodmoleküls in Lösung zuschrieb und sich ferner die Farbe ein und derselben Lösung mit der Temperatur etwas ändert, so könnte immerhin im letzteren Falle ein allmählicher Zerfall der Jodmoleküle, etwa von J_4 zu J_2 eintreten und die Bildung eines komplizierteren Systems verursachen.

Eine neuerdings erschienene Abhandlung[1]) von G. Krüss und Thiele in München hat diese Bedenken beseitigt. Dieselben teilen eine Reihe von Bestimmungen der Dampfdruck- und Gefrierpunktserniedrigung von Jodlösungen mit, welche für violette, wie braune Lösungen auf die Molekulargrösse J_2 hinweisen. Um die Verschiedenheit der Farbe zu erklären, wird freilich trotzdem die Annahme grösserer Molekülkomplexe — etwa J_4 — in brauner Lösung gemacht, die zwar »auf Gefrier- und Siedepunkt additiv« (also wie $J_2 + J_2$)

[1]) Zeitschrift für anorg. Chemie, VII, 52.

»aber auf die Farbe der Lösungen kombiniert« wirken sollen. Die molekulare Bindung wäre demnach eine so lockere, dass sie nur durch das optische Verhalten in die Erscheinung trete, während sie nach den üblichen Methoden zur Bestimmung der Molekulargrösse gar nicht vorhanden sei.

Da nun aber auch die Erscheinungen der Löslichkeit in das Gebiet der mechanischen Vorgänge gehören, so sind wir berechtigt anzunehmen, dass jene Molekular-Bindung auch für sie ohne Einfluss ist, und die Molekulargrösse des Jods für alle Lösungen und daher für alle Temperaturen nach den Krüss-Thiele'schen Beobachtungen — für unsern Fall — als J_2 festzusetzen.

Wie dieselben fernerhin nachgewiesen haben, ändert sich diese Grösse auch in dem Zustande der Sättigung nicht, eine Thatsache, welche die Wahl des Jods für die vorliegende Untersuchung als besonders günstig erscheinen lässt. Denn die Verhältnisse werden in den meisten Fällen dadurch kompliziert, dass sich, wie oben bereits erwähnt, in konzentrierten Lösungen der gelöste Stoff zu grösseren Molekülkomplexen vereinigt.

Die Moleküle des Jods zeigen daher in Lösung den doppelten Vorteil, sich weder teilweise zu dissoziieren, noch zu kondensieren.

Die folgenden Untersuchungen erstrecken sich auf die Löslichkeit von Jod in Benzol und seinen Homologen, in den Säuren der Fettreihe, schliesslich in Alkoholen, Estern, gechlorten Benzolen und Säuren. Da insbesondere die Homologen des Benzols und der Essigsäure, soweit sie im Handel zu beschaffen sind, sämmtlich der Prüfung unterworfen wurden, so konnten die gewonnenen Resultate noch nach einer anderen Richtung verwertet werden, nämlich zur Entscheidung der Frage, in welcher Beziehung die Löslichkeit des Jods zur chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels stehe, speziell, nach welchem Verhältnisse sich bei homologen

Reihen die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht des Lösungsmittels ändere; auch bot die Verschiedenheit der Löslichkeit in isomeren Körpern Interesse.

Dass in homologen Reihen die Löslichkeit der einzelnen Glieder z. B. in Wasser mit steigendem Molekulargewicht stetig abnimmt, ist, zumal bei den Fettsäuren, eine längst bekannte, wenn auch kaum quantitativ verfolgte Thatsache.

Dass ferner die Löslichkeit zu den eminent konstitutiven Eigenschaften zu rechnen ist, beweist der Umstand, dass man die feinste Art der Isomerie, die Stereoisomerie, fast stets an einem Unterschied des Löslichkeitsvermögens nachweisen kann. Der Löslichkeitskoëffizient isomerer Körper steht in naher Beziehung zu ihrem Schmelzpunkt, indem nämlich nach Carnelley und Thomson[1]), von zwei Isomeren stets der niedriger schmelzende sich leichter in demselben Lösungsmittel löst als der höher schmelzende, was nach den heute herrschenden Vorstellungen über die Art des Lösungsvorganges ganz begreiflich erscheint.

In allen bisher untersuchten Fällen nehmen die Körper von gleicher oder homologer Zusammensetzung die Stelle des zu lösenden Körpers ein, während der umgekehrte Fall, nämlich die Verschiedenheit der Löslichkeit ein und desselben Körpers (in unserm Falle des Jods) in den einzelnen Gliedern homologer Reihen, resp. in Lösungsmitteln gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Konstitution, noch nicht untersucht worden ist.

[1]) Journ. chem. Soc. 1888, 782.

Experimenteller Teil.

Zur Regulierung und Erreichung einer möglichst konstanten Temperatur diente ein Wasserbad. Dasselbe bestand aus einem von starkem Zinkblech gefertigten, aussen rings mit Asbestpappe umkleideten viereckigen Behälter von 19 cm Höhe, 46 cm Länge und 21 cm Breite, welcher auf einem vierfüssigen, eisernen Stative ruhte und durch eine Anzahl regulierbarer kleiner Gasflämmchen gleichmässig erwärmt werden konnte. Die Asbestumhüllung diente dazu, den störenden Einfluss der Wärmestrahlung zu schwächen und so die Konstanz der Temperatur zu erhöhen.

Auf zwei Lagern, welche an dem oberen Rande der Breitseitenwände, und zwar durch halbrunde Ausschnitte in der Mitte dieses Randes hergestellt waren, ruhte drehbar eine Achse, welche in der Hauptsache aus einem starken, breiten Eisenband bestand und dieselbe Länge wie das Wasserbad besass. Dieses Eisenband diente dazu, die Glaskolben, welche die zu untersuchenden Lösungen enthielten und in das Wasserbad getaucht werden sollten, zu befestigen; es wurde zu diesem Zwecke mit einer Reihe von Löchern versehen, und die Kolben mit verzinntem Kupferdraht, welcher durch die Löcher gezogen war, an das Band festgeklemmt. Ueber den Hals des zu befestigenden Kolbens wurde ein starker, breiter Kautschukring gezogen, wodurch ein festeres Anziehen des Kupferdrahtes, der so nicht unmittelbar auf das Glas drückte, und damit eine

bessere Befestigung des Kolbens ermöglicht wurde. Die Vorrichtung gestattete jedesmal 4—5 Kolben gleichzeitig nebeneinander in das Wasserbad zu senken und auf konstante Temperatur zu bringen.

Um eine vollständige Sättigung des Lösungsmittels mit Jod herbeizuführen, war es nötig, beide Teile in möglichst innige Berührung mit einander zu bringen. Um dies zu erreichen, wurden die Versuchskolben einer intensiven Schüttelung unterworfen und zwar auf folgende Weise: Die Bewegung eines durch den Strom der Wasserleitung getriebenen Wasserrades wurde durch eine kleine Excenterstange, die mit dem einen Ende des Eisenbandes verbunden war, diesem sowohl wie den daran befestigten Kolben mitgeteilt, welche infolgedessen in kurze pendelartige Schwingungen mit einer dem Abstand von der Drehaxe entsprechend vergrösserten Amplitüde versetzt wurden. Um ein sicheres Ruhen der Achse im Lager zu bewirken, wurde am andern Ende derselben ein eisernes Gegengewicht angebracht.

Die zur Untersuchung erforderlichen Substanzen wurden fast sämtlich von der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen; sie wurden, wo es erforderlich schien, durch Siedepunktsbestimmung auf ihre Reinheit geprüft und in einigen Fällen durch Trocknen und Destillation rektifiziert. Das Jod, und zwar das Jodum resublimatum, genannter Fabrik, wurde vor dem Gebrauch — nicht zu fein — gepulvert und einige Stunden im Exsikkator getrocknet. Darauf wurde es in einem Kölbchen von 100—150 ccm Inhalt im reichlichen Ueberschuss zu der zu untersuchenden Flüssigkeit geschüttet, und der Kolben, nachdem er durch einen Korkstopfen geschlossen war, auf die vorher erwähnte Weise in das Bad gesenkt und der Schüttelung unterworfen. Da bei der hier angewandten Schüttelungsvorrichtung, im Gegensatz zu anderen, eine Berührung der eingeschlossenen Flüssigkeit mit dem

Stopfen ausgeschlossen war, so liess sich nicht befürchten, dass bei Anwendung von Kork dieser durch das Jod angegriffen werden und die Lösung verunreinigen könnte. Um übrigens bei höheren Temperaturen einen etwaigen Fehler durch Ueberdruck im Kolben auszuschliessen, wurden die Stopfen durch ein Glasrohr durchbohrt, welches nach aussen zu einer feinen Kapillare ausgezogen war. Durch den Ueberschuss von Jod war nach genügender Dauer der Einwirkung sowohl eine unvollkommene Sättigung, wie eine Uebersättigung ausgeschlossen.

Die Temperatur des Wasserbades wurde an zwei unter sich und mit einem Normalthermometer verglichenen, an zwei Ecken des Bades eingesenkten Thermometern abgelesen; sie wurde zunächst etwa $2-3^0$ über die gewünschte Versuchstemperatur gesteigert, eine Zeit lang konstant gehalten und dann durch Regulierung der Gasflämmchen allmählich im Verlauf von $2-2^1/_2$ Stunden auf die Versuchstemperatur erniedrigt. Nachdem dieselbe wiederum einige Zeit konstant gehalten war, wurde die Schüttelbewegung durch Schliessung des Leitungshahnes unterbrochen, worauf das überschüssige Jod sich schnell auf dem Boden des Kölbchen absetzte. Wenn dies geschehen war, wurden etwa 2—3 g der Lösung mit einer in demselben Wasserbade auf dieselbe Temperatur vorgewärmten Pipette herausgezogen. Und zwar bediente ich mich bei meinen Versuchen der bekannten Landolt'schen Pipette [1]). Dieselbe hat etwa das Aussehen einer gewöhnlichen Vollpipette, unterscheidet sich von ihr aber dadurch, dass die heraufgezogene Flüssigkeit nicht direkt in die cylinderförmige Erweiterung steigt, sondern erst ein oben gebogenes Steigröhrchen passieren muss,

[1]) Abgebildet in der Abhandlung von Mayerhöffer, Zeitschr. f. phys. Chemie 1891, S. 101.

welches in jene Erweiterung eingeschmolzen ist, sodass die Lösung von jenem Röhrchen in das geschlossene cylinderförmige Reservoir herabtropft und ein Zurückfliessen bei aufgehobener Druckverminderung, wie es bei gewöhnlichen Pipetten der Fall ist, unmöglich wird.

Nachdem die Pipette mit der Flüssigkeit gefüllt ist, wird sie sorgfältig durch Filtrierpapier von aussen etwa anhangender Flüssigkeit gereinigt und durch Glashütchen, die in die beiden Enden eingeschliffen sind, verschlossen. War die Pipette vorher leer und wird sie jetzt mit dem Inhalt gewogen, so giebt die Differenz der beiden Wägungen das Gesamtgewicht der Lösung = g.

Darauf wurde die Flüssigkeit in der Pipette resp. wenn die Versuchstemperatur eine höhere gewesen, die beim Erkalten ausgeschiedenen Jodkrystalle, je nach der Art ihrer Löslichkeit mit wässriger oder alkoholischer Jodkaliumlösung in ein grosses Becherglas gespült, stark verdünnt und dann das Jod in der bekannten Weise durch Natriumthiosulfat bestimmt, wobei als Indikator Stärkelösung diente. Auch bei solchen Lösungsmitteln für Jod, welche in Wasser durchaus unlöslich sind, genügte das Schütteln im Becherglas resp. das Rühren mit einem Glasstabe, um das Jod aus dem Lösungsmittel in wässrige Lösung überzuführen.

Die Natriumthiosulfatlösung von bekanntem Titer, welche zur Bestimmung benutzt wurde, befand sich in einer gewogenen, ebenfalls durch eingeschliffene Glashütchen luftdicht verschlossenen Gewichtsbürette.

Um eine scharfe Bestimmung des Farbenwechsels zu ermöglichen, wurde diese Lösung zunächst in einem geringen Ueberschusse angewandt und zu der farblosen Lösung alsdann eine Jodlösung von ebenfalls bekanntem Gehalt tropfenweise so lange zugesetzt, bis eben die Blaufärbung sichtbar wurde. Diese Jodlösung befand sich einem breiten, kleinen, nach oben sich verjüngenden

Glasgefäss, auf welches, ebenfalls eingeschliffen, eine kleine, unten zu einer Kapillare ausgezogene Pipette eingesetzt war, in welcher man durch Druck mit dem Finger auf ein oben angebrachtes Kautschukhütchen die Luft verdrängen und dann durch Aufheben des Druckes etwas Jodlösung emporsteigen lassen konnte. Durch vorsichtiges Tupfen auf das Hütchen war es dann möglich, dieselbe wiederum in einzelnen kleinen Tropfen herauszudrücken. Die Vorrichtung ähnelt vollkommen den in der Medizin angewandten Augentropfgläsern, wie den bei der Darstellung mikroskopischer Präparate angewandten Pipetten.

Sowohl die Gewichtsbürette mit Natriumthiosulfatlösung, wie das die Jodlösung enthaltende Gefässchen mit der Pipette wurden vor- und nachher gewogen und aus dem bekannten Titer beider Lösungen die Menge des in der zu untersuchenden Lösung enthaltenen Jods bestimmt = i. Daraus lässt sich dann leicht der Gehalt an Jod in 100 Teilen Lösung = $\frac{100\,i}{g}$ berechnen. Da wir aber nicht der Étard'schen, sondern der allgemein gültigen Formulierung folgen, also als Löslichkeit (L) diejenige Menge des festen Körpers definiert haben, die sich in 100 Teilen Lösungsmittel befindet, so haben wir anzusetzen:

$$100 - \frac{100\,i}{g} : \frac{100\,i}{g} = 100 : L$$

oder

$$L = \frac{100\,i}{g - i}.$$

Die Natriumthiosulfatlösung wurde auf sorgfältig getrocknetes festes Jod, die Jodlösung auf die Natriumthiosulfatlösung gestellt; ich variierte die Konzentration der Lösung mit den zu untersuchenden Lösungsmitteln, steigerte sie bei Flüssigkeiten, welche Jod leichter lösen, und umgekehrt. Die Titerbestimmungen der Lösungen

wurden alle acht bis vierzehn Tage wiederholt, da man ein allmähliches Abnehmen des Titers infolge einer partiellen, langsam fortschreitenden Zersetzung der $Na_2S_2O_3$-Lösung beobachtet hat.

Einzelne Aenderungen der Versuchsanordnung, die sich bei einigen Substanzen im Laufe der Untersuchung als notwendig herausstellten, werden weiter unten angegeben werden.

I. Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Es bezeichne:

t = Temperatur.
G = Gesamtgewicht der untersuchten Lösung.
J = Gewicht des gelösten Jods (in g).
L = Von 100 Teilen Lösungsmittel gelöste Gewichtsmenge Jod.

Benzol.

Beobachtungen:

t°	G	J	L
10°	4,1226	0,40698	10,95
»	3,0101	0,29156	10,73
20°	2,5804	0,31797	14,06
»	2,9093	0,35993	14,12
30°	3,2627	0,54084	19,73
»	4,1489	0,68303	19,70
40°	2,8600	0,58143	25,52
	3,4492	0,71719	26,37
50°	3,7351	0,94882	34,10
»	3,9510	1,00296	33,99
60°	3,9764	1,10480	38,48
»	2,8333	0,75847	36,59
	4,1840	1,18468	39,49

Unter Ausscheidung der für 60° gefundenen Werte, die unter sich nicht übereinstimmen und auch aus der Kurve herausfallen, erhält man die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Formel:

$$\log L = 0{,}90743 + 0{,}01257\ t.$$

In der folgenden Zusammenstellung bezeichne:

R = die nach obiger Formel berechnete Löslichkeit.

B = das Mittel aus den beobachteten Werten der Löslichkeit.

R — B = die Abweichung beider.

F = Abweichung des Mittels der beobachteten Werte (B) von den Einzelbeobachtungen.

t°	10°	20°	30°	40°	50°
R	10,80	14,45	19,26	25,73	34,36
B	10,84	14,09	19,72	25,94	34,04
R — B	— 0,04	+ 0,36	— 0,46	— 0,11	+ 0,32
F	0,11	0,03	0,01	0,42	0,06

Toluol.

Beobachtungen:

t°	G	J	L
0°	2,7898	0,23995	9,41
»	3,0811	0,26549	9,43
10°	2,5806	0,28771	12,56
»	3,0001	0,33325	12,46
20°	3,3173	0,45716	15,98
»	2,8565	0,40272	16,29
»	3,3405	0,46383	16,13
30°	2,3811	0,41947	21,39
»	2,8100	0,49162	21,21
40°	3,5445	0,77079	27,78
»	3,8189	0,83562	27,99

t°	G	J	L
50°	4,2312	1,10078	35,17
»	4,1941	1,10989	35,96
60°	3,6607	1,02705	39,00
»	3,0893	0,88599	40,19

Nachdem wiederum die Bestimmungen bei 60° vernachlässigt sind, erhält man die Formel:

$$\log L = 0{,}97884 + 0{,}01157\ t$$

welche folgende berechnete Werte liefert:

t°	0°	10°	20°	30°	40°	50°
R	9,52	12,43	16,23	21,18	27,65	36,08
B	9,42	12,51	16,20	21,30	27,89	35,56
R — B	+0,10	— 0,08	+ 0,03	— 0,12	— 0,24	— 0,48
F	0,01	0,05	0,22	0,09	0,10	0,40

m-Xylol.

Beobachtungen:

t°	G	J	L
0°	2,9104	0,30489	11,71
	3,3399	0,35422	11,86
10°	3,2419	0,43819	15,61
»	2,8585	0,37526	15,12
20°	2,3998	0,37869	18,74
	2,8201	0,44771	18,88
30°	2,4713	0,48452	24,44
	3,1808	0,62085	24,25
40°	3,1487	0,73992	30,70
»	2,3016	0,54849	31,30
50°	4,4002	1,25971	40,12
»	3,0389	0,85550	39,16

Beobachtungen bei höherer Temperatur gaben auch hier widersprechende Resultate.

Formel: $\log L = 1{,}0734 + 0{,}01045\ t.$

t°	0°	10°	20°	30°	40°	50°
R	11,84	15,06	19,16	24,37	31,00	39,44
B	11,79	15,37	18,81	24,35	31,00	39,64
R — B	+ 0,05	— 0,31	+ 0,35	+ 0,02	0,00	— 0,20
F	0,08	0,25	0,07	0,10	0,30	0,48

o-Xylol.

Beobachtungen:

t°	G	J	L
0°	2,6795	0,26107	10,80
10°	2,4660	0,30159	14,04
20°	2,7004	0,40769	17,79
»	2,7389	0,41399	17,80
30°	3,2131	0,58994	22,47
»	2,1200	0,39100	22,61
40°	2,4715	0,56214	29,47
50°	2,4170	0,66729	38,14

Formel: $\log L = 1{,}0367 + 0{,}01080\ t.$

t°	0°	10°	20°	30°	40°	50°
R	10,88	13,96	17,89	22,94	29,43	37,74
B	10,80	14,04	17,80	22,54	29,47	38,14
R — R	+ 0,08	— 0,08	+ 0,09	+ 0,40	— 0,04	— 0,40
F	—	—	0,01	0,07	—	—

p-Xylol.

Beobachtungen:

t^0	G	J	L
10^0	3,4712	0,42371	13,91
20^0	3,0603	0,45671	17,54
»	3,6598	0,55349	17,81
30^0	2,4689	0,45343	22,49
»	2,7105	0,49243	22,20
40^0	2,8120	0,62369	28,54
50^0	1,9560	0,52043	36,26

Formel: $\log L = 1{,}0389 + 0{,}01040\,t.$

t^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0
R	13,90	17,66	22,43	28,51	36,23
B	13,91	17,68	22,35	28,54	36,26
R — B	— 0,01	— 0,02	+ 0,08	— 0,03	— 0,03
F	—	0,14	0,15	—	—

Aethylbenzol.

Beobachtungen:

t^5	G	J	L
0^0	2,7190	0,18905	7,47
10^0	2,3285	0,20543	9,67
»	2,4630	0,21499	9,57
20^0	2,3394	0,26072	12,54
»	2,8000	0,31927	12,86
30^0	2,8388	0,40472	16,63
»	2,8323	0,40090	16,50
40^0	2,8570	0,50046	21,24
»	2,1370	0,37770	21,46
50^0	2,7806	0,62558	29,00
»	2,8477	0,62189	27,94
»	2,9420	0,65247	28,50

Formel: $\log L = 0{,}8705 + 0{,}01160\,t$.

t^0	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0
R	7,42	9,69	12,66	16,54	21,60	28,22
B	7,48	9,62	12,70	16,57	21,35	28,48
R — B	— 0,05	+ 0,07	— 0,04	— 0,03	+ 0,25	— 0,26
F	—	0,05	0,16	0,07	0,11	0,52

Mesitylen.

Beobachtungen:

t^0	G	J	L
0^0	2,4234	0,22005	10,00
10^0	2,2300	0,21029	10,41
»	2,4046	0,22962	10,56
20^0	3,1699	0,24654	9,18
»	2,6151	0,26832	11,47
»	3,1485	0,31721	11,21
»	3,4093	0,35485	11,62
30^0	2,6300	0,30967	13,37
»	2,8911	0,32528	12,69
	3,4090	0,35485	11,62
40^0	2,1446	0,19171	9,82
60^0	3,6631	0,38954	11,53

Die Zahlen zeigen sehr grosse Unregelmässigkeiten. Die Lösung wird nach kurzer Zeit sehr dickflüssig und bleibt beim Schütteln an den Glaswänden haften. Es findet unzweifelhaft eine chemische Einwirkung des Jods auf Mesitylen statt.

Pseudocumol.

Beobachtungen:

t^0	G	J	L
10^0	2,9266	0,38275	15,05
»	2,8682	0,34193	13,53
20^0	2,9680	0,47297	18,96
»	2,7335	0,43830	19,09
30^0	2,4733	0,48185	24,07
»	2,8670	0,55678	24,10
40^0	2,9501	0,69588	30,87
»	2,8434	0,66653	30,62
50^0	2,6009	0,69178	36,24
»	2,9675	0,77996	35,65

Formel: $\log L = 1{,}0871 + 0{,}00965\ t.$

t^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0
R	15,25	19,05	23,80	29,71	37,10
B	15,05	19,03	24,09	30,75	35,95
R — B	+ 0,20	+ 0,02	— 0,19	— 1,04	+ 1,15
F	—	0,06	0,02	0,13	0,30

Cymol.

(*p*-Methylpropylbenzol.)

Beobachtungen:

t^0	G	J	L
0^0	2,7155	0,17977	7,09
10^0	2,6802	0,21676	8,80
»	2,6741	0,21567	8,78
20^0	2,7484	0,27778	11,25
»	2,7493	0,27887	11,28

t°	G	J	L
30°	2,4399	0,30808	14,45
»	2,5572	0,32637	14,63
40°	2,8464	0,45632	19,09
»	2,7840	0,42452	17,98
»	2,8335	0,42806	17,80
50°	2,9211	0,53972	25,82
»	2,6670	0,48917	25,26

Formel: $\log L = 0{,}8387 + 0{,}01091\ t.$

t°	0°	10°	20°	30°	40°	50°
R	7,00	8,87	11,40	14,65	18,84	24,22
B	7,09	8,79	11,27	14,54	18,29	25,54
R — B	—0,09	+0,08	+ 0,13	+ 0,11	+ 0,55	— 1,32
F	—	0,01	0,02	0,09	0,80	0,28

II. Fettsäuren.

Ameisensäure.

Beobachtungen:

t°	G	J	L
0,3°	3,7030	0,00583	0,16
10°	1,6680	0,00194	0,17
20°	3,6215	0,00747	0,26
»	3,5070	0,00619	0,18
30°	3,5450	0,00894	0,25
»	3,4731	0,01021	0,29
40°	3,4493	0,01479	0,43
»	3,3820	0,01448	0,43
50°	2,7691	0,01788	0,65
»	2,9707	0,02382	0,81

Die Differenz zwischen zwei Beobachtungen, z. B. bei 20° oder 50° ist eine ziemlich beträchtliche; auch führt die Berechnung einer Gleichung von der Form:

$$\log S = a + b\,t$$

zu Werten, die mit den beobachteten nicht übereinstimmen. Die Vermutung lag nahe, dass die Ameisensäure, welche sich durch ihre leichte Oxydierbarkeit scharf von den Homologen unterscheidet, durch Jod, wenn auch nur partiell, unter Bildung von Kohlensäure und Jodwasserstoffsäure zersetzt wird. In der That wies, nachdem die Lösung einige Stunden im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt war, der starke Ueberdruck beim Oeffnen der Röhre nach dem Erkalten unzweifelhaft die Anwesenheit von Kohlensäure nach. Auch Jodwasserstoffsäure konnte nach dem später bei Alkohol anzugebenden Verfahren in reichlicher Menge nachgewiesen werden.

Die folgenden Beobachtungen für Essigsäure [1]) rühren von Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Landolt her, welcher die Güte hatte, mir dieselben zur Verfügung zu stellen.

Löslichkeit des Jods in Essigsäure.
(Eisessig vom Gefrierpunkt 16,65°).

No.	t°	L (Beobachtet)	L (Berechnet)	R — B
1	17,50°	2,05	2,05	0,00
2	20,00	2,17	2,21	+ 0,04
3	30,05	2,90	2,99	+ 0,09
4	34,94	3,60	3,46	— 0,14
5	39,89	4,12	4,01	— 0,11
6	44,97	4,63	4,66	+ 0,03
7	50,00	5,36	5,42	+ 0,06
8	60,21	7,39	7,35	— 0,04
9	70,35	10,06	9,94	— 0,12
10	75,55	11,59	11,61	+ 0,02
11	80,79	13,37	13,58	+ 0,21
12	94,68	20,65	20,56	— 0,09
13	97,04	21,95	22,06	+ 0,11

Formel: $\log L = 0{,}08555 + 0{,}01296\,t.$

[1]) Siehe S. 9.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

Fehler der Beobachtungen:

bei niedrigen Temperaturen (etwa bis 60°) ± 0,05,

» höheren » ± 0,08.

Propionsäure.

Beobachtungen:

t°	G	J	L
0,3°	2,9185	0,04390	1,52
0,5°	2,9387	0,04451	1,53
10°	1,5564	0,02914	1,92
»	2,7711	0,05628	2,07
20°	3,0039	0,08062	2,75
»	3,0065	0,07681	2,62
30°	2,9466	0,10152	3,57
	2,6067	0,09342	3,71
40°	2,9930	0,14721	5,17
»	2,9732	0,14414	5,10
50°	2,5178	0,16503	7,02
»	2,9009	0,19881	7,35

Formel: $\log L = 0{,}16723 + 0{,}01357\ t.$

t°	0,4°	10°	20°	30°	40°	50°
R	1,48	2,01	2,74	3,75	5,13	7,04
B	1,53	2,00	2,69	3,64	5,14	7,19
R — B	— 0,05	+ 0,01	+ 0,05	+ 0,11	— 0,01	— 0,15
F	—	0,07	0,07	0,07	0,04	0,17

Norm. Buttersäure.

Beobachtungen:

t°	G	J	L
0,3°	2,8902	0,05046	1,78
0,5°	2,7030	0,04736	1,78
10°	1,6934	0,03670	2,22
	2,0330	0,04616	2,34
20°	2,8618	0,08202	2,96
»	2,8375	0,08179	2,96
30°	2,9035	0,10842	3,87
»	2,7651	0,10898	4,10
40°	2,2735	0,11600	5,37
	2,8180	0,15111	5,66
50°	2,7863	0,19827	7,67
»	2,9010	0,19881	7,35

Formel: $\log L = 0{,}23057 + 0{,}01278\ t.$

t°	0,4°	10°	20°	30°	40°	50°
R	1,72	2,28	3,06	4,11	5,52	7,41
B	1,78	2,28	2,96	3,99	5,52	7,51
R — B	— 0,06	0,00	+ 0,10	+ 0,12	0,00	— 0,10
F	—	0,06	0,00	0,12	0,14	0,16

Isobuttersäure.

Beobachtungen:

t°	G	J	L
0,3°	2,8015	0,03521	1,31
10°	2,1210	0,03411	1,64
»	1,9764	0,03139	1,63

t°	G	J	L
20°	2,8380	0,06317	2,28
»	2,8450	0,06568	2,36
30°	2,8095	0,08955	3,30
»	2,7968	0,09156	3,38
40°	2,8031	0,11968	4,46
»	2,7482	0,12129	4,61
50°	2,6630	0,15805	6,31
»	2,8221	0,17380	6,56

Formel: $\log L = 0{,}09172 + 0{,}01421\ t.$

t°	0,3°	10°	20°	30°	40°	50°
R	1,25	1,71	2,37	3,30	4,57	6,34
B	1,31	1,64	2,32	3,34	4,54	6,44
R — B	— 0,06	+ 0,07	+ 0,05	— 0,04	+ 0,03	— 0,10
F	—	0,01	0,04	0,04	0,07	0,13

Die normale Valeriansäure, welche im Handel nicht vorhanden ist, wurde aus Lävulinsäure[1]) durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung über ihr Calciumsalz darzustellen versucht, indessen war die Ausbeute eine so minimale, dass die Bestimmung der Jod-Löslichkeit in dieser Säure vorläufig aufgegeben werden musste.

[1]) Wolff, Ann. 208, 110.

Isovaleriansäure.

Beobachtungen:

t°	G	J	L
0,2°	2,2652	0,03599	1,63
0,4°	2,3055	0,03715	1,64
10°	1,8731	0,03735	2,03
»	2,1465	0,04207	2,00
20°	2,1857	0,05702	2,68
»	2,8106	0,07111	2,60
30°	2,5130	0,08739	3,61
	2,2290	0,07293	3,38
40°	2,4989	0,11629	4,88
»	2,6015	0,11614	4,65
50°	2,3833	0,14557	6,59
»	2,0190	0,11893	6,26

Formel: $\log L = 0{,}19325 + 0{,}01231\ t.$

t°	0,3°	10°	20°	30°	40°	50°
R	1,57	2,07	2,75	3,65	4,84	6,44
B	1,64	2,02	2,64	3,50	4,77	6,42
R — B	— 0,07	+ 0,05	+ 0,11	+ 0,15	+ 0,07	+ 0,02
F	—	0,02	0,04	0,11	0,11	0,17

Capronsäure.

Beobachtungen:

t°	G	J	L
0,3°	1,9933	0,03251	1,66
0,5°	2,1005	0,03362	1,63
10°	1,8814	0,03814	2,09
	2,3079	0,04588	2,03

t°	G	J	L
20°	1,9927	0,01714	2,52
»	2,4650	0,06315	2,58
30°	2,5767	0,09242	4,02
»	1,8645	0,06585	3,66
40°	2,1351	0,09904	4,83
»	2,3633	0,11176	4,97
50°	1,9445	0,11682	6,40
»	2,5557	0,16160	6,75

Formel: $\log L = 0{,}19441 + 0{,}01239\ t.$

t°	0,4°	10°	20°	30°	40°	50°
R	1,58	2,08	2,77	3,68	4,90	6,52
B	1,65	2,06	2,55	3,83	4,90	6,58
R — B	— 0,07	+ 0,02	+ 0,22	— 0,15	0,00	— 0,06
F	—	0,03	0,33	0,19	0,07	0,18

Oenanthylsäure.

Die Oenanthylsäure, welche ebenfalls im Handel nicht existiert, wurde aus käuflichem Oenanthol durch Oxydation mit Chromsäure bereitet. Obgleich die so dargestellte Säure den richtigen Siedepunkt (223° C.) zeigte, wies die Beobachtung der Löslichkeit von Jod die Unreinheit des Präparates nach. Die Löslichkeit betrug nämlich:

bei 20,7° nach circa 2 stündiger Einwirkung 6,35,
» 21,3° » » 4 » » 10,9,
» 21,1° » » 6 » » 15,0.

Durch Herstellung des Barytsalzes und zweimaliges Umkrystallisieren desselben wurde dann die Säure rein gewonnen.

Immerhin ist es interessant, dass hier die Schwankungen des Löslichkeitskoëffizienten ein schärferes Kriterium für die Anwesenheit geringer Verunreinigungen sind als die Siedepunktsbestimmung.

Beobachtungen:

t°	G	J	L
20,2°	2,1039	0,06742	3,31
20,4°	1,5468	0,05186	3,46
30,0°	1,6915	0,07493	4,64
40,6°	2,1580	0,12050	5,92
49,6°	0,4065	0,02923	7,75

Formel: $\log L = 0{,}28834 + 0{,}01210\ t.$

t°	20,2°	20,4°	30,0°	40,6°	49,6°
R	3,42	3,43	4,48	6,02	7,74
B	3,31	3,46	4,64	5,92	7,75
R — B	+ 0,11	— 0,03	— 0,16	+ 0,10	— 0,01

Caprylsäure.

Beobachtungen:

t°	G	J	L
15,5°	1,8880	0,06100	3,34
15,7°	1,7458	0,05553	3,28
20°	1,9110	0,05181	2,73
»	2,0207	0,05777	2,93
30°	1,6225	0,06536	4,20
»	1,7804	0,07062	4,13
40°	2,6378	0,10766	5,52
»	2,0895	0,11446	5,79
50°	2,0135	0,14286	7,64
»	2,2901	0,16398	7,71

Die beiden ersten Beobachtungen sind offenbar durch die Nähe des Schmelzpunktes beeinflusst (der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 16,5°). Bei Nichtberücksichtigung derselben erhält man die Formel:

$$\log L = 0{,}17544 + 0{,}01434\ t.$$

t°	20°	30°	40°	50°
R	2,90	4,03	5,61	7,81
B	2,83	4,16	5,65	7,68
R — B	+ 0,07	— 0,13	— 0,04	+ 0,13
F	0,10	0,04	0,13	0,04

III. Alkohole.

Die Untersuchung der Löslichkeit von Jod in Alkoholen führte zu keinem befriedigenden Resultate.

Ich greife aus den Beobachtungen einige Zahlen heraus, welche zeigen, wie stark die Werte für dieselbe Temperatur differieren.

Methylalkohol:

20,2° — 21,17 pCt. 20,0° — 18,53 pCt.

Aethylalkohol:

20,0° — 16,48 pCt. 20,1° — 22,5 pCt.
20,0° — 17,55 » 19,9° — 14,08 »
20,0° — 14,90 pCt.

Diese Abweichung kann nur durch eine chemische Einwirkung des Jods auf den Alkohol erklärt werden. Eine solche ist auch sonst nachgewiesen, wenn auch nicht näher studiert. So ist bekannt, dass sich der vorgeschriebene Titer der Tinctura Jodi der Pharmakopöen (Jod : Alkohol = 1 : 10) mit der Zeit ändert, was auf Bildung von Jodwasserstoffsäure [1]) zurückgeführt wird.

[1]) Graham-Otto, Anorganische Chemie. 5. Aufl., Bd. 1, S. 437.

Ebenso haben Krüss und Thiele in der oben citierten Abhandlung bei der Bestimmung der Siedepunktserhöhung von alkoholischer Jodlösung Unregelmässigkeiten beobachtet und nachgewiesen, dass nach achtstündigem Kochen im Rückflusskühler der Jodgehalt der Lösung um etwa 10 pCt. vermindert ist.

Auch schon nach ca. einstündiger Einwirkung von Jod auf sorgfältig getrockneten und mehrmals über Kaliumcarbonat und Kalk destillierten Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelang es mir, eine chemische Veränderung nachzuweisen. Nachdem nämlich die Lösung durch Silberpulver von Jod befreit und farblos geworden war, wurde das Filtrat einige Stunden lang mit Natriumalkoholat im Rückflusskühler erhitzt, dann abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit einer salpetersauren Lösung von Silbernitrat versetzt. Es entstand ein Niederschlag von Jodsilber, freilich in sehr geringer Menge. Die Art der Einwirkung ist jedenfalls eine komplizierte, indem das Jod wahrscheinlich wie Chlor sowohl substituierend, als auch oxydierend wirkt [1]).

Da die Geschwindigkeit der chemischen Einwirkung mit der Temperatur steigt, so ist eine Prüfung der Nordenskjöld'schen Formel für Alkohole unmöglich. Hingegen gelangt man wenigstens zu einem annähernd richtigen Verhältnisse der Löslichkeiten für die einzelnen Glieder der Alkohol-Reihe dadurch, dass man das Jod — bei stets derselben Temperatur — nur kurze, stets gleiche Zeit lang mit dem Lösungsmittel in Berührung lässt. Bei gleicher Dauer der Einwirkung vermeidet man jene Schwankungen und erhält konstante Zahlen, die freilich nicht mit den Löslichkeitskoëffizienten identisch sind, sich aber von diesen bei jedem Gliede

[1]) Wobei vielleicht eine nie zu vermeidende Spur Wasser mitwirkt.

der Reihe wohl um den gleichen Betrag unterscheiden, sodass ihr Verhältnis annähernd dasselbe ist wie das Verhältnis der Löslichkeitskoëffizienten.

Um bei der kurzen Dauer der Einwirkung bereits eine vollständige Sättigung zu erreichen, wurde das Jod sehr fein gepulvert hinzugesetzt, und, um zu verhindern, dass dasselbe, da es sich schwieriger absetzte, mit in die Pipette hinaufgezogen würde, wurde diese unten mit einem kleinen Filter aus feiner Gaze umwunden. Sonst blieb das Verfahren dasselbe, nur dass natürlich zu jedem Versuche die Lösung frisch bereitet werden musste, während bei den früheren Substanzen ein und dieselbe Lösung für verschiedene Beobachtungen angewandt werden konnte.

Im folgenden bedeutet D = die Dauer der Einwirkung.

Methylalkohol.

t^0	D	G	J	L
22,8°	1h 40m	2,4829	0,45934	22,70
22,9°	2h 10m	2,0715	0,38717	22,99

Aethylalkohol.

t^0	D	G	J	L
22,75°	1h 45m	2,4854	0,38633	18,40
22,8°	1h 30m	2,5724	0,39716	18,26

Norm. Propylalkohol.

t^0	D	G	J	L
22,7°	1h 40m	2,4260	0,35697	17,25
22,9°	1h 40m	2,4633	0,35861	17,04
40,0°	1h —m	2,5705	0,46402	22,03

Isopropylalkohol.

t°	D	G	J	L
22,75°	1h 35m	2,3525	0,35242	17,62
22,9°	1h 35m	2,5105	0,37283	18,30

Norm. Butylalkohol.

t°	D	G	J	L
23,0°	2h —m	2,5300	0,45814	22,13
22,5°	1h 45m	1,8265	0,31581	21,10

Norm. sec. Butylalkohol.

t°	D	G	J	L
22,8°	1h 45m	1,6128	0,28418	12,89

Das dickflüssige Aussehen der Lösung beweist tiefergehende chemische Veränderung.

Isobutylalkohol.

t°	D	G	J	L
23,0°	1h 45m	2,0575	0,20549	11,10
23,3°	1h 45m	2,1730	0,20739	10,56

Tert. Butylalkohol.

t°	D	G	J	L
23,0°	1h 45m	2,2950	0,25923	12,73
23,3°	1h 45m	1,9107	0,21885	12,93

Amylalkohol.

t°	D	G	J	L
22,7°	1h 45m	2,3543	0,21576	10,10
23,0°	1h 45m	2,1513	0,16751	8,45
22,7°	1h 45m	2,1835	0,28734	15,16
23,1°	1h 45m	2,0570	0,27776	15,61
23,0°	1h 45m	2,3425	0,29585	14,46

Wie man sieht, lassen sich bei Amylalkohol selbst bei gleicher Einwirkungszeit keine konstanten Werte erzielen.

IV. Ester.

Die Ester sind im allgemeinen beständiger gegen Jod als die Alkohole. Die unten angegebenen Zahlen für essigsaures Aethyl z. B. zeigen, selbst für sehr verschiedene Einwirkungszeiten keine Abweichung, so dass die Löslichkeit hier bei verschiedenen Temperaturen festgestellt werden konnte. Beim propionsauren Aethyl hingegen ist mit wachsender Dauer der Einwirkung ein regelmässiges Ansteigen der Löslichkeit zu konstatieren. Vielleicht ist der verschiedene Grad der Reinheit die Ursache.

Ameisensaures Methyl.

t°	D	G	J	L
22,65°	1h 35m	2,5226	0,11885	4,94
22,7°	1h 30m	2,7969	0,13616	5,12

Ameisensaures Aethyl.

t°	D	G	J	L
23,1°	1h 40m	2,6539	0,25640	10,69
22,9°	1h 30m	2,6200	0,24671	10,40

Ameisensaures Propyl.

t⁰	D	G	J	L
22,65⁰	1ʰ 30ᵐ	2,3145	0,31378	15,69
22,65⁰	1ʰ 25ᵐ	2,6085	0,35457	15,73

Ameisensaures Isobutyl.

t⁰	D	G	J	L
23,2⁰	2ʰ 0ᵐ	2,6561	0,27195	11,41
22,9⁰	1ʰ 30ᵐ	2,6782	0,26740	11,10

Ameisensaures Amyl.

t⁰	D	G	J	L
22,6⁰	1ʰ 30ᵐ	2,2195	0,22201	11,11
23,0⁰	1ʰ 30ᵐ	2,4995	0,25051	11,13

Essigsaures Methyl.

t⁰	D	G	J	L
20,6⁰	2ʰ 30ᵐ	2,7308	0,28547	11,67
20,9⁰	?	2,5444	0,26786	11,77
22,7⁰	1ʰ 25ᵐ	2,3366	0,27376	13,27
22,7⁰	2ʰ 0ᵐ	2,4663	0,29912	13,80
31,4⁰	?	2,5772	0,34483	15,47
29,9⁰	?	2,7557	0,35069	14,59
40,8⁰	?	2,6597	0,45829	20,28
40,5⁰	?	2,6868	0,46153	20,85

Essigsaures Aethyl.

t^0	D	G	J	L
20,5°	—h 30m	2,5095	0,30027	13,60
20,1°	1h 30m	2,4710	0,29340	13,47
19,9°	21h —m	2,2257	0,27218	13,93
20,1°	25h —m	2,4808	0,29385	13,44
20,2°	—h 45m	2,5150	0,30512	13,80
20.6°	2h 15m	2,3987	0,28860	13,68
30,2°	—h 45m	2,3239	0,34209	17,26
30,1°	2h 30m	2,7457	0,40806	17,45
40,7°	?	2,2766	0,41232	22,12
40,3°	?	2,5397	0,45816	22,01
50,3°	?	2,4700	0,54182	28,11
50,5°	?	1,9042	0,41503	27,88
59,5°	?	2,4448	0,59716	32,33
59,5°	?	2,8346	0,72531	34,40

Bei den letzten Beobachtungen ist die Dauer der Wirkung unberücksichtigt, weil die ersten ergeben, dass sie ohne Einfluss auf die Löslichkeit ist.

Formel: $\log L = 0{,}93293 + 0{,}01004.$

t^0	20,2°	30,2°	40,5°	50,3°	59,5°
R	13,67	17,23	21,86	27,41	33,91
B	13,65	17,36	22,07	28,00	33,38
R — B	+ 0,02	— 0,13	— 0,21	— 0,59	+ 0.53

Essigsaures Propyl.

t^0	D	G	J	L
23,0°	1h 30m	2,4900	0,38785	18,45
23,3°	1h 30m	2,5361	0,39109	18,23

Essigsaures norm. Butyl.

t°	D	G	J	L
22,7°	1h 30m	2,5187	0,35937	16,65
22,5°	1h 35m	2,6585	0,37976	16,66

Essigsaures Isobutyl.

t°	D	G	J	L
22,7°	1h 20m	2,7669	0,36767	15,33
22,9°	1h 30m	2,5858	0,34875	15,58
22,5°	ca. 3h	2,5526	0,34618	15,69

Essigsaures Amyl.

t°	D	G	J	L
22,9°	1h 30m	2,6597	0,40200	17,80
22,5°	1h 30m	2,5140	0,37192	17,36

Propionsaures Methyl.

t°	D	G	J	L
23,0°	ca. 2h	2,7506	0,33078	13,70
23,0°	ca. 2h	2,3998	0,30073	14,30

Propionsaures Aethyl.

t°	D	G	J	L
21,0°	1h 30m	2,2859	0,27494	13,68
20,7°	?	2,5880	0,31265	13,74
22,9°	1h 30m	2,4672	0,31282	14,51
22,9°	1h 30m	2,4392	0,31290	14,72
30,5°	ca. 2h	2,4865	0,37053	17,39
30,1°	ca. 3h	2,4254	0,37142	18,09
30,0°	ca. 4h	2,1738	0,35170	19,30
30,9°	ca. 5h	2,5392	0,43659	20,76
30,5°	ca. 6h	2,4592	0,42762	21,05

n-Buttersaures Aethyl.

t⁰	D	G	J	L
23,0⁰	ca. $1^1/_2{}^h$	2,3715	0,31840	15,51
22,8⁰	ca. $1^1/_2{}^h$	2,2717	0,31308	15,98

Isobuttersaures Aethyl.

t⁰	D	G	J	L
23,0⁰	$1^3/_4{}^h$	2,1126	0,25108	13,49
23,0⁰	$1^3/_4{}^h$	2,2647	0,26799	13,43

Isovaleriansaures Aethyl.

t⁰	D	G	J	L
23,0⁰	$1^1/_2{}^h$	2,2735	0,26221	13,03
22,8⁰	$1^1/_2{}^h$	2,5484	0,28921	12,08

Isovaleriansaures Amyl.

t₀	D	G	J	L
22,7⁰	$1^1/_2{}^h$	2,1722	0,20800	10,60
23,0⁰	$1^1/_2{}^h$	2,3863	0,23084	10,70

V. Chlorderivate der Essigsäure.

Dieselben lösen Jod ohne chemische Veränderung.

Monochloressigsäure.

t⁰	G	J	L
60,9⁰	2,0710	0,06942	3,47
61,5⁰	1,7460	0,05883	3,49
61,9⁰	2,9765	0,09840	3,48

Dichloressigsäure.

t°	G	J	L
61,5°	4,5189	0,16259	3,70
61,0°	1,2908	0,04505	3,63

Trichloressigsäure.

t°	G	J	L
61,8°	2,7703	0,09651	3,61
62,0°	4,0638	0,14478	3,56

VI. Gechlorte Toluole.

Benzylchlorid.

t°	G	J	L
24,0°	2,1092	0,19192	10,01
24,0°	2,0860	0,18639	9,82
61,0°	3,1606	0,68052	27,4
61,5°	3,4656	0,69729	25,4

Benzalchlorid.

t°	G	J	L
22,7°	2,4631	0,12235	5,22
22,7°	2,4818	0,12551	5,33

Folgerungen aus vorstehenden Beobachtungen.

1. Die Nordenskjöld'sche Formel.

Es wurde im ganzen für 49 verschiedene Flüssigkeiten die Löslichkeit des Jods bestimmt. Bei den Alkoholen wie bei einem grossen Teile der Ester konnte neben dem reinen Lösungsvorgange noch eine freilich

beschränkte und nur langsam fortschreitende chemische Einwirkung des Jods auf das Lösungsmittel nachgewiesen werden.

Benzol und seine Homologen sind völlig indifferent gegen Jod. Hiermit scheint eine von Gautier und Charpy[1]) gemachte Beobachtung im Widerspruche zu stehen, dass nämlich eine dem Lichte ausgesetzt gewesene Lösung von Jod in Benzol, welcher man das Jod durch Schütteln mit Kalilauge bis zur Entfärbung entzogen hat, nach einiger Zeit sich wiederum färbt. Der Grund dieser Erscheinung, die übrigens bei den Homologen des Benzols nicht wiederkehrt, soll eine lockere farblose Molekularverbindung von Jod und Benzol sein, welche nach Störung des Systems nicht mehr bestehen kann und in die Komponenten zerfällt. Die Menge des nachträglich ausgeschiedenen Jods ist übrigens, wie ich durch Titration nachweisen konnte, eine minimale; sie fällt vollkommen in die Grenze der Beobachtungsfehler und kann daher, da sie auch einen Einfluss auf die Löslichkeitskurve nicht ausübt, in unserm Falle völlig vernachlässigt werden.

Auch die Säuren der Fettsäurereihe lösen Jod ohne chemische Veränderung mit Ausnahme der Ameisensäure, die durch Jod oxydiert wird.

Im ganzen ergab sich für die Löslichkeit des Jods in folgenden Flüssigkeiten:

1) Benzol,
2) Toluol,
3) *m*-Xylol,
4) *o*-Xylol,
5) *p*-Xylol,
6) Aethylbenzol,
7) Pseudocumol,
8) Cymol,
9) Essigsäure,
10) Propionsäure,
11) Norm.-Buttersäure,
12) Isobuttersäure,
13) Isovaleriansäure,
14) Capronsäure,
15) Oenanthylsäure,
16) Caprylsäure,
17) Essigsaures Aethyl

[1]) Comptes rendus **110**, 189—191, 1890.

ausnahmslos eine gute Uebereinstimmung mit der einfachen Nordenskjöld'schen Formel. Die Abweichung zwischen den nach derselben berechneten Werten und den beobachteten sind meist kleiner, als die Abweichung zwischen zwei verschiedenen Beobachtungen unter gleichen Bedingungen.

Aus der Thatsache nun, dass Jodlösungen nach Krüss und Thiele auch im Sättigungszustande weder Dissoziation noch Kondensation zeigen, könnte man zu dem Schlusse geneigt sein, dass bei allen den Lösungen, die dem Nordenskjöld'schen Gesetze nicht gehorchen, eine derartige Anomalie des Lösungszustandes, die ja bei Salzlösungen zweifellos vorhanden ist, die Ursache sei. Wenn dem wirklich so wäre, so müsste das Gesetz gültig sein für solche Lösungen, in denen durch Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult die normale Molekulargrösse des Gelösten festgestellt ist.

Dieselbe steht fest bei verdünnten Lösungen z. B. für feste Kohlenwasserstoffe (Naphtalin, Anthrazen) in Benzolen, Alkoholen etc., für Harnstoff, Rohrzucker, Benzoësäure in Wasser u. s. w. Ueber die Grösse des Moleküls in konzentrierten Lösungen liegen jedoch keine Beobachtungen vor, sodass die geringe Abweichung, die z. B. die Kurve der Löslichkeitslogarithmen von Rohrzucker in Wasser von der durch obiges Gesetz geforderten geraden Linie zeigt, nicht notwendig gegen obige Annahme spricht, sondern durch Kondensation, vielleicht auch durch Hydratbildung zu erklären ist.

Immerhin wäre es verfrüht, das Nordenskjöld'sche Gesetz in der gedachten Weise zu verallgemeinern, bevor weitere Untersuchungen über die Löslichkeit indifferenter Stoffe, am besten in organischen Lösungsmitteln, die einer Kondensation der gelösten Moleküle ungünstig sind, vorliegen, verbunden mit Molekulargewichtsbestimmungen im Zustande der vollkommen oder nahe erreichten Sättigung.

2. Gesetzmässigkeit in homologen Reihen.

Die gefundenen Regelmässigkeiten sind nur beschränkter Natur und gelten nicht allgemein.

In der Benzolreihe wächst die Lösungsfähigkeit für Jod anfangs mit Zunahme der Methylgruppen. Toluol löst mehr als Benzol, die Xylole mehr wie Toluol; Pseudocumol jedoch, ein trimethyliertes Benzol, zeigt etwas geringere Löslichkeit wie die Xylole; wahrscheinlich verursacht die Stellung der Methyle die Abnahme. Aethylbenzol löst weniger wie Methylbenzol, ähnlich wie Aethylalkohol weniger löst als Methylalkohol, ebenso ist *p*-Cymol dem Propylalkohol zu vergleichen. Die folgende Tabelle giebt einen Vergleich der Löslichkeiten bei 20° C.

Benzol	14,09	*p*-Xylol . . .	17,68
Toluol	16,20	Pseudocumol . .	19,03
m-Xylol	18,81	Aethylbenzol . .	12,70
o-Xylol	17,80	*p*-Cymol . . .	11,27

Die drei Xylole haben, wie man sieht, fast gleiche Löslichkeit.

Die geraden Linien, welche die Abhängigkeit der Löslichkeitslogarithmen zum Ausdruck bringen, zeigen fast dasselbe Gefälle, dementsprechend ist in der Gleichung

$$\log S = a + bt$$

der Wert für b für alle Homologen fast der gleiche; er schwankt zwischen

0,00965 für Pseudocumol

und 0,01257 » Benzol.

Das Mittel beträgt: 0,01108.

In der Reihe der Fettsäuren bemerkt man ebenfalls mit zunehmender Kohlenstoffzahl Zunahme der Lösungsfähigkeit für Jod. Dieselbe beträgt nämlich

bei 20°	für Ameisensäure . . .	0,22
»	» Essigsäure	2,21
»	» Propionsäure . . .	2,69
»	» *n*-Buttersäure . . .	2,96
	iso-Buttersäure . .	2,32
	» *iso*-Valeriansäure . .	2,64

Dass die Verbindungen mit verzweigter Kette andere Löslichkeit zeigen als die entsprechenden normalen, hat nichts Auffallendes.

Nach Analogie der ersten Glieder sollte man jedoch für Capron-, Oenanthyl- und Caprylsäure, die sämtlich normale Struktur haben, eine erhöhte Löslichkeit erwarten.

Die Zahlen sind jedoch den obigen nicht entsprechend:

(20°)	Capronsäure . . .	2,55
	Oenanthylsäure . .	3,31
»	Caprylsäure . . .	2,83

Die Konstante b ist auch hier nahezu die gleiche, sie schwankt von 0,01434 für Caprylsäure
und 0,01231 » Oenanthylsäure;
sie beträgt im Mittel: 0,01308.

Bei den Alkoholen zeigt sich die merkwürdige Thatsache, dass Methylalkohol mehr Jod zu lösen vermag, als Aethylalkohol, dieser mehr als Propylalkohol, und dass der Isopropylalkohol entgegengesetzt den Verhältnissen bei der normal- und *iso*-Buttersäure mehr löst als die normale Verbindung.

Für die Reihenfolge der Löslichkeiten der vier Butylalkohole bieten weder Siedepunkt noch Dichte eine Analogie; übrigens löst hier wiederum die normale Verbindung am meisten. Eine Regelmässigkeit ist hier also nicht nachzuweisen. Amylalkohol giebt inkonstante Werte.

Die Untersuchung der Ester wurde hauptsächlich zu dem Zwecke angestellt, die Aenderung der Löslichkeit mit zunehmender Kohlenstoffzahl sowie das Verhältnis bei isomeren Körpern zu studieren.

Die Resultate sind folgende. Bei gleicher Säure steigt der Jodgehalt mit den Methylgruppen — bei normaler Kette —, im Gegensatz zu den Alkoholen, wo derselbe mit steigendem Kohlenstoffgehalt sinkt.

Ameisensaures	Methyl	(22,6°) . . .	4,94
»	Aethyl	(23,1°) . . .	10,69
»	Propyl	(22,6°) . . .	15,69
Essigsaures	Methyl	(22,7°) . . .	13,27
»	Aethyl[1])	(22,7°) . . .	14,48
»	Propyl	(23,0°) . . .	18,45
Propionsaures	Methyl	(23,0°) . . .	13,70
»	Aethyl	(22,9°) . . .	14,51

Bei gleichem Alkylrest steigt, wofern man nur normale Glieder vergleicht, mit Zunahme des Molekulargewichts der Säure auch die Lösungsfähigkeit für Jod.

Ameisensaures	Methyl	(22,6°) . . .	4,94
Essigsaures	»	(22,7°) . . .	13,27
Propionsaures	»	(23,0°) . . .	14,00
Ameisensaures	Aethyl	(22,9°) . . .	10,40
Essigsaures	»	(22,7°) . . .	14,48
Propionsaures	»	(22,9°) . . .	14,72
n-Buttersaures	»	(22,8°) . . .	15,98
Ameisensaures	Propyl	(22,6°) . . .	15,69
Essigsaures	»	(23,0°) . . .	18.45

Bei verzweigter Kette im Alkohol- oder Säurerest vermindert sich die Löslichkeit.

[1]) Interpoliert.

Ich fasse die Resultate der Arbeit zusammen:

1. Die Lösungen von Jod in organischen Flüssigkeiten gehorchen der einfachen Nordenskjöld'schen Formel (soweit sie untersucht sind).

2. Bei den Benzolen und Säuren nimmt die Lösungsfähigkeit für Jod zu bis zu einem Grenzwert, der für erstere bei den Xylolen, für letztere bei der Buttersäure (vielleicht Valeriansäure) erreicht ist. Die Alkohole erleiden durch Jod chemische Einwirkung. Bei den Estern wächst der Jodgehalt der gesättigten Lösung mit steigendem Kohlenstoffgehalt, vorausgesetzt, dass beide Komponenten normale Verbindungen sind.

3. Für die Verschiedenheit der Löslichkeiten isomerer Körper lassen sich bis jetzt keine Gesetzmässigkeiten angeben.

Vorliegende Versuche wurden im Wintersemester 1893/94 und im Sommersemester 1894 im Laboratorium des II. chem. Instituts der königl. Universität zu Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Landolt, für das mir bewiesene Wohlwollen während der Zeit meiner Arbeiten in seinem Institut zu danken. Gleichzeitig versichere ich meines herzlichen Dankes den Herrn Privatdozenten Dr. E. Rimbach für alle Liebenswürdigkeit, die er mir bei der Anfertigung vorstehender Arbeit unausgesetzt hat zuteil werden lassen.

Thesen.

I.

Der Geruch ist auf unmittelbare Reizung des Riechnervs durch gasförmige Bestandteile des riechenden Körpers zurückzuführen.

II.

Die Einteilung der Naturwissenschaften in exakte und beschreibende kann nicht mehr aufrecht erhalten werden.

III.

Normale Lösungen scheinen der Nordenskjöld-schen Löslichkeitsformel zu folgen.

Vita.

Natus sum Benno Jaroslaw anno MDCCCLXXIII, die VII. m. Maii Vratislaviae patre Davido, matre Frederica e gente Schreiber. Quae cum praematura morte nobis erepta esset, pater Claram e gente Fuerst in matrimonium duxit, quam vivam magnopere veneror. Fidei addictus sum iudaicae. Quattuor per annos Vratislaviae gymnasium frequentavi Elisabethanum, tum domicilio mutato Berolini in gymnasio qui vocatur Leibniz litteris imbutus sum, quod examine absoluto maturitatis reliqui anno MDCCCLXXXXI, ut universitatem Berolinensem adirem. Ibi per octo semestria excepto anni dimidio, per quod Friburgi Brisigaviae litteris studui, rebus philosophicis, physicis, mineralogicis, maxime chemicis operam dedi.

Docuerunt me viri doctissimi praeclarissimi spectatissimi

Friburgienses: Claus, Willgerodt, Berolinenses: Dilthey, Fischer, Gabriel, v. Gizycki, Hettner, Jahn, Klein, König, Kundt(†), Landolt, Liebermann, Paulsen, Pinner, Rimbach, Tiemann, Wichelhaus.

Quibus omnibus praeceptoribus gratias ago quam maximas, praecipue viro illustrissimo Landolt qui in experimentis chemicis summa liberalitate et humanitate me adiuvabat.